



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01B 33/193, C08K 3/36, C08L 21/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/09128 (43) Date de publication internationale: 6 avril 1995 (06.04.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01144 (22) Date de dépôt international: 29 septembre 1994 (29.09.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/11554 29 septembre 1993 (29.09.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHEVALLIER, Yvonick [FR/FR]; Lot Belvédère, F-69270 Fontaines-Saint-Martin (FR). PRAT, Evelyne [FR/FR]; 3, rue Lavoisier, F-93500 Pantin (FR). (74) Mandataire: SEUGNET, Jean-Louis; Rhone-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, BY, CA, CN, FI, JP, KR, RU, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PRECIPITATED SILICA (54) Titre: SILICES PRECIPITEES (57) Abstract <p>Novel silicas in the form of powder and spherical beads or granules. The silicas are characterized by having a specific CTAB surface of 100-140 m²/g, a small median diameter, following disaggregation by ultrasound means, and, optionally, a porous distribution so that the porous volume occupied by the pores whose diameter is 175-275 Å is less than 55 % of the porous volume occupied by the pores having diameters of 400 Å or less. The invention also concerns a method for the preparation of said silicas and their use as reinforcing fillers for elastomers.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne de nouvelles silices se présentant sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, ces silices étant caractérisées en ce qu'elles présentent une surface spécifique CTAB comprise entre 100 et 140 m²/g, un diamètre médian, après désagglomération aux ultra-sons, faible et, éventuellement, une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 55 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å. Elle concerne également un procédé de préparation desdites silices et aussi leur utilisation comme charges renforçantes pour élastomères.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

SILICES PRECIPITEES

5 La présente invention concerne de nouvelles silices précipitées, se présentant en particulier sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, leur procédé de préparation et leur application comme charge renforçante pour les élastomères.

10 On sait que la silice précipitée est utilisée depuis longtemps comme charge blanche renforçante dans les élastomères, en particulier dans les pneumatiques.

Cependant, comme toute charge renforçante, il convient qu'elle puisse se manipuler d'une part, et surtout s'incorporer d'autre part, facilement dans les mélanges.

15 On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où, d'une part, la charge présente une très bonne aptitude à s'incorporer dans la matrice
20 lors du mélange avec l'élastomère (incorporabilité de la charge) et à se désagréger ou se désagglomérer sous la forme d'une poudre très fine (désagrégation de la charge), et où, d'autre part, la poudre issue du processus de désagrégation précité peut elle-même, à son tour, se disperser parfaitement et de façon homogène dans l'élastomère (dispersion de la poudre).

25 De plus, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de silice ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions silice/silice ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les interactions silice/élastomère
30 susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues (ce nombre théorique d'interaction silice/élastomère étant, comme cela est bien connu, directement proportionnel à la surface externe, de la silice utilisée).

35 En outre, de telles interactions silice/silice tendent, à l'état cru, à augmenter la raideur et la consistance des mélanges, rendant ainsi leur mise en oeuvre plus difficile.

Le problème se pose de disposer de charges qui, tout en pouvant avoir une taille relativement élevée, présentent une très bonne aptitude à la dispersion dans les élastomères.

La présente invention a pour but d'obvier aux inconvénients précités et de résoudre le problème sus-mentionné.

Plus précisément, l'invention concerne de nouvelles silices précipitées qui se présentent, en général, sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou, éventuellement, de granulés, et qui, tout en pouvant présenter une taille relativement élevée, ont une aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) et des propriétés renforçantes très satisfaisantes.

Elle a également pour but de proposer un procédé de préparation de ces silices précipitées.

Elle est relative enfin à l'utilisation desdites silices précipitées comme charge renforçante pour élastomères, à qui elles confèrent de très bonnes propriétés mécaniques.

Le principal objet de l'invention consiste en de nouvelles silices précipitées ayant une aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) et des propriétés renforçantes très satisfaisantes, lesdites silices présentant de préférence une taille relativement élevée.

Dans l'exposé qui suit, la surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NFT 45007 (novembre 1987).

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NFT 45007 (novembre 1987) (5.12).

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en oeuvre le dioctylphtalate.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est mesurée selon la norme NFT-030100.

On précise enfin que les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure, les diamètres de pores étant calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 130° et une tension superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (porosimètre MICROMERITICS 9300).

L'aptitude à la dispersion et à la désagglomération des silices selon l'invention peut être quantifiée au moyen d'un test spécifique de désagglomération.

Le test de désagglomération est réalisé selon le protocole suivant :

la cohésion des agglomérats est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 % (ce qui correspond à une énergie dissipée par l'embout de la sonde de 120 Watt/cm²). La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian \varnothing_{50} que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On détermine également le rapport (10 x volume de suspension introduite (en ml))/densité optique de la suspension détectée par le granulomètre (cette densité optique est de l'ordre de 20). Ce rapport est indicatif du taux de fines, c'est-à-dire du taux de particules inférieures à 0,1 μm qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce rapport appelé facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

Il est maintenant proposé, selon un premier mode de réalisation de l'invention, une nouvelle silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 100 et 140 m²/g, de préférence entre 100 et 135 m²/g,
- un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 2,8 μm , de préférence inférieur à 2,7 μm , par exemple inférieur à 2,5 μm

La silice selon le premier mode de réalisation de l'invention présente, en général, un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 3 ml, de préférence supérieur à 4 ml, par exemple supérieur à 4,5 ml.

5 Un second mode de réalisation de l'invention consiste en une nouvelle silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 100 et 140 m²/g, de préférence entre 100 et 135 m²/g.
- 10 - une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 55 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å,
- un diamètre médian (ϕ_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 4,5 µm, de préférence inférieur à 4 µm, par exemple inférieur à 3,8 µm.
- 15

Une des caractéristiques de la silice selon le second mode de réalisation de l'invention réside donc également dans la distribution, ou répartition, du volume poreux, et plus particulièrement dans la distribution du volume poreux qui est
20 généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å. Ce dernier volume correspond au volume poreux utile des charges qui sont utilisées dans le renforcement des élastomères. L'analyse des porogrammes montre que les silices selon le second mode de réalisation de l'invention sont telles que moins de 55 %, de préférence moins de 50 %, en particulier moins de 40 %, et dans
25 certains cas, moins de 30 %, dudit volume poreux utile est constitué par des pores dont le diamètre est compris dans le plage de 175 à 275 Å.

En général, les silices selon le second mode de réalisation de l'invention possède un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 3,0 ml, par exemple supérieur à 3,9 ml.

30 Les silices selon l'invention possèdent généralement une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 100 et 210 m²/g, en particulier entre 100 et 180 m²/g.

Selon une variante de l'invention, les silices présentent un rapport S_{BET}/S_{CTAB} compris entre 1,0 et 1,2, c'est-à-dire que les silices présentent une faible microporosité.

35 Selon une autre variante de l'invention, les silice présentent un rapport S_{BET}/S_{CTAB} supérieur à 1,2, par exemple compris entre 1,21 et 1,4, c'est-à-dire que les silices présentent une microporosité relativement élevée.

Les silices selon l'invention possèdent une prise d'huile DOP généralement comprise entre 150 et 400 ml/100 g, plus particulièrement entre 180 et 350 ml/100 g, par exemple entre 200 et 310 ml/100 g.

Les silices selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou, éventuellement, de granulés et sont notamment caractérisées par le fait que, tout en ayant une taille relativement élevée, elles présentent une aptitude à la désagglomération et à la dispersion tout à fait remarquable et de bonnes propriétés renforçantes. Elles présentent ainsi une aptitude à la désagglomération et à la dispersion avantageusement supérieure, à surface spécifique identique ou proche et à taille identique ou proche, à celle des silices de l'art antérieur.

Les poudres de silice selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne supérieure à 15 μm , en particulier comprise entre 20 et 150 μm , par exemple entre 30 et 100 μm .

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdites poudres est, en général, d'au moins 0,17, et, par exemple, comprise entre 0,2 et 0,3.

Lesdites poudres présentent généralement un volume poreux total d'au moins 2,5 cm^3/g , et, plus particulièrement, compris entre 3 et 5 cm^3/g .

Elles permettent d'obtenir un très bon compromis mise en oeuvre/propriétés mécaniques finales à l'état vulcanisé.

Elles constituent enfin des précurseurs privilégiés pour la synthèse de granulés tels que décrits plus loin.

Les billes sensiblement sphériques selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne d'au moins 80 μm .

Selon certaines variantes de l'invention, cette taille moyenne des billes est d'au moins 100 μm , par exemple d'au moins 150 μm ; elle est généralement d'au plus 300 μm et se situe de préférence entre 100 et 270 μm . Cette taille moyenne est déterminée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdites billes est, en général, d'au moins 0,17, et, par exemple, comprise entre 0,2 et 0,32.

Elles présentent généralement un volume poreux total d'au moins 2,5 cm^3/g , et plus particulièrement, compris entre 3 et 5 cm^3/g .

Comme indiqué ci-avant, une telle silice sous forme de billes sensiblement sphériques, avantageusement pleines, homogènes, peu poussiérantes et de bonne coulabilité, présente une bonne aptitude à la désagglomération et à la dispersion. En outre, elle présente de bonnes propriétés renforçantes. Une telle

silice constitue également un précurseur privilégié pour la synthèse des poudres et des granulés selon l'invention.

Ces billes sont de préférence conformes au second mode de réalisation de l'invention : de manière avantageuse, elles présentent alors un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 3 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 8 ml, par exemple à 12 ml.

Les dimensions des granulés selon l'invention sont préférentiellement d'au moins 1 mm, en particulier comprises entre 1 et 10 mm, selon l'axe de leur plus grande dimension (longueur).

Lesdits granulés peuvent se présenter sous des formes les plus diverses. A titre d'exemple, on peut notamment citer les formes sphérique, cylindrique, parallélépipédique, de pastille, de plaquette, de boulette, d'extrudé à section circulaire ou polylobée.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdits granulés est en général d'au moins 0,27 et peut aller jusqu'à 0,37.

Ils présentent généralement un volume poreux total d'au moins 1 cm^3/g , et, plus particulièrement, entre 1,5 et 2 cm^3/g .

Les silices selon l'invention sont de préférence préparées par un procédé du type comprenant la réaction d'un silicate de métal alcalin M avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin telle que le taux de consolidation, c'est-à-dire le rapport quantité de silicate ajoutée (exprimée en SiO_2)/quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial (exprimée en SiO_2) soit compris entre 12 et 100.

Il a été ainsi trouvé qu'une concentration très faible en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial ainsi qu'un taux de consolidation approprié lors de l'étape d'addition simultanée constituaient des conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés.

Il est à noter, d'une manière générale, que le procédé concerné est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir un agent acidifiant sur un silicate de métal alcalin M.

5 Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi. On peut rappeler qu'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

10 On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin M dans lequel M est le sodium ou le potassium.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

15 Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, plus particulièrement entre 3,0 et 3,7.

En ce qui concerne plus particulièrement le procédé préféré de préparation des silices de l'invention, la précipitation se fait d'une manière spécifique selon les étapes suivantes.

20 On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate. La quantité de silicate présente dans ce pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

25 Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en silicate dans le pied de cuve initial est inférieure à 20 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est d'au plus 11 g/l et, éventuellement, d'au plus 8 g/l.

Les conditions imposées à la concentration en silicate dans le pied de cuve initial conditionnent en partie les caractéristiques des silices obtenues.

30 Le pied de cuve initial peut comprendre un électrolyte. Néanmoins, de préférence, aucun électrolyte n'est utilisé au cours du procédé de préparation selon l'invention ; en particulier, de manière préférée, le pied de cuve initial ne comprend pas d'électrolyte.

35 Le terme électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de

l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut.

- 5 Ainsi, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 %, de préférence au moins 50 %, de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

De manière préférée, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce que 50 à 99 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

- 10 L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

- 15 Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de quantité de M_2O neutralisé, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et d'une quantité de silicate de métal alcalin M telle que le taux de consolidation, c'est-à-dire le rapport quantité de silice ajoutée/quantité de silice présente dans le pied de cuve initial soit compris entre 12 et 100, de préférence entre 12 et 50, en particulier entre 13 et 40.

De manière préférée, pendant toute l'étape (iii), la quantité d'agent acidifiant ajoutée est telle que 80 à 99 %, par exemple 85 à 97 %, de la quantité de M_2O ajoutée soient neutralisés.

- 25 Dans l'étape (iii), il est possible de procéder à l'addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate à un premier palier de pH du milieu réactionnel, pH_1 , puis à un second palier de pH du milieu réactionnel, pH_2 , tel que $7 < pH_2 < pH_1 < 9$.

L'agent acidifiant utilisé lors de l'étape (iii) peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

- 30 En particulier, dans le cas où cet agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

En général, le silicate de métal alcalin M ajouté lors de l'étape (iii) présente une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 250 g/l.

- 35 La réaction de précipitation proprement dite est terminée lorsque l'on a ajouté toute la quantité restante de silicate.

Il est avantageux d'effectuer, notamment après l'addition simultanée précitée, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes.

Il est enfin souhaitable, après la précipitation, dans une étape ultérieure, notamment avant le mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, de préférence entre 4 et 5,5. Elle permet notamment de neutraliser toute la quantité de M_2O ajoutée lors de l'étape (iii) et de régler le pH de la silice finale à la valeur désirée pour une application donnée.

L'agent acidifiant utilisée lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors de l'étape (iii) du procédé de préparation selon l'invention.

La température du milieu réactionnel est habituellement comprise entre 60 et 98 °C.

De préférence, l'addition d'agent acidifiant lors de l'étape (ii) s'effectue dans un pied de cuve initial dont la température est comprise entre 60 et 96 °C.

Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96 °C. Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96 °C, puis on augmente la température en cours de réaction en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des opérations qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide). Cette séparation consiste généralement en une filtration, suivie d'un lavage si nécessaire. La filtration peut se faire selon toute méthode convenable, par exemple par filtre presse ou filtre à bande ou filtre rotatif sous vide.

La suspension de silice précipitée ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée.

Ce séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi.

De préférence, le séchage se fait par atomisation.

A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment des atomiseurs à turbines, à buses, à pression liquide ou à deux fluides.

Selon une variante du procédé de préparation, la suspension à sécher présente un taux de matière sèche supérieur à 18 % en poids, de préférence supérieur à 20 % en poids. Le séchage est alors généralement effectué au moyen d'un atomiseur à turbines ou, de préférence, à buses.

La silice précipitée susceptible d'être obtenue selon cette variante du procédé se présente généralement sous forme de billes sensiblement sphériques, de préférence d'une taille moyenne d'au moins 80 μm .

5 Cette teneur en matière sèche peut être obtenue directement à la filtration en utilisant un filtre convenable donnant un gâteau de filtration à la bonne teneur. Une autre méthode consiste, après la filtration, à une étape ultérieure du procédé, à rajouter au gâteau de la matière sèche, par exemple de la silice sous forme pulvérulente, de manière à obtenir la teneur nécessaire.

10 Il y a lieu de noter que, comme cela est bien connu, le gâteau ainsi obtenu n'est pas, en général, dans des conditions permettant une atomisation notamment à cause de sa viscosité trop élevée.

15 D'une manière connue en soi, on soumet alors le gâteau à une opération de délitage. Cette opération peut se faire par passage du gâteau dans un broyeur de type colloïdal ou à bille. Par ailleurs, pour abaisser la viscosité de la suspension à atomiser, il est possible d'ajouter de l'aluminium notamment sous forme d'aluminate de sodium au cours du procédé comme décrit dans la demande de brevet FR-A-2536380 dont l'enseignement est incorporé ici. Cette addition peut se faire en particulier au moment même du délitage.

20 A l'issue du séchage, on peut procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré, notamment sur le produit obtenu par séchage de la suspension présentant un taux de matière sèche supérieur à 18 % en poids. La silice précipitée qui est alors susceptible d'être obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 μm , en particulier comprise entre 20 et 150 μm , par exemple entre 30 et 100 μm .

25 Les produits broyés à la granulométrie désirée peuvent être séparés des éventuels produits non conformes au moyen par exemple de tamis vibreurs présentant des tailles de maille appropriées, et les produits non conformes ainsi récupérés être renvoyés au broyage.

30 De même, selon une autre variante du procédé de préparation, la suspension à sécher présente un taux de matière sèche inférieur à 18 % en poids. Le séchage est alors en général effectué au moyen d'un atomiseur à turbines ou à buses. La silice précipitée qui est alors susceptible d'être obtenue selon cette variante de l'invention se présente généralement sous la forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 μm , en particulier
35 comprise entre 20 et 150 μm , par exemple entre 30 et 100 μm .

Une opération de délitage peut être également ici réalisée.

Enfin, le produit séché (notamment à partir d'une suspension ayant un taux de matière sèche inférieur à 18 % en poids) ou broyé peut, selon une autre variante du procédé de l'invention, être soumis à une étape d'agglomération.

On entend ici par agglomération tout procédé qui permet de lier entre eux des objets finement divisés pour les amener sous la forme d'objets de plus grande taille et résistant mécaniquement.

Ces procédés sont notamment la compression directe, la granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, slurry de silice, ...), l'extrusion et, de préférence, le compactage à sec.

Lorsque l'on met en oeuvre cette dernière technique, il peut s'avérer avantageux, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération aussi appelée pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

La silice précipitée susceptible d'être obtenue selon cette variante du procédé se présente avantageusement sous la forme de granulés, de préférence de taille d'au moins 1 mm, en particulier comprise entre 1 et 10 mm.

A l'issue de l'étape d'agglomération, les produits peuvent être calibrés à une taille désirée, par exemple par tamisage, puis conditionnés pour leur utilisation future.

Les poudres, de même que les billes, de silice précipitée obtenues par le procédé de l'invention offrent ainsi l'avantage, entre autre, d'accéder de manière simple, efficace et économique à des granulés tels que précités, notamment par des opérations classiques de mise en forme, telles que par exemple une granulation ou un compactage, sans que ces dernières n'entraînent de dégradations susceptibles de masquer, voire annihiler, les propriétés renforçantes intrinsèques attachées à ces poudres, comme cela peut être le cas dans l'art antérieur en mettant en oeuvre des poudres classiques.

Les silices selon l'invention trouvent une application particulièrement intéressante dans le renforcement des élastomères, naturels ou synthétiques, et notamment des pneumatiques. Elles confèrent à ces élastomères une amélioration significative de leurs propriétés mécaniques, comme l'allongement à la rupture, la résistance à la rupture et au déchirement, tout en leur procurant des propriétés rhéologiques très satisfaisantes.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 662 litres d'une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,4) ayant
5 une concentration exprimée en silice de 10 g/l.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est donc de 10 g/l. La solution est alors portée à une température de 85 °C tout en la maintenant sous agitation. L'ensemble de la réaction est effectué à 85 °C. On y
10 introduit ensuite, pendant 3 mn et 20 s, une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn ; à l'issue de cette addition, le taux de neutralisation du pied de cuve est de 85 %, c'est-à-dire que 85 % de la quantité de Na_2O présente dans le pied de cuve initial sont neutralisés.

On introduit ensuite simultanément, pendant 70 mn, dans le milieu
15 réactionnel :

- une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn, et

- une solution de silicate de sodium, de concentration exprimée en silice égale à 130 g/l, à un débit de 14,2 l/mn.

20 Lors de cette addition simultanée, le taux de neutralisation instantané est de 92 %, c'est-à-dire que 92 % de la quantité de Na_2O ajoutée (par mn) sont neutralisés.

Le taux de consolidation, à l'issue de cette addition simultanée, est égal à 19,5.

25 Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire la solution d'acide sulfurique, au même débit, et ceci pendant 10 mn. Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 4,5.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au
30 moyen d'un filtre rotatif sous vide de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 87 % (donc un taux de matière sèche de 13 % en poids).

Ce gâteau est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante est atomisée au moyen d'un atomiseur
35 à turbines.

Les caractéristiques de la silice P1 sous forme de poudre (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

	- surface spécifique CTAB	125 m ² /g
	- surface spécifique BET	164 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,58 cm ³ /g
5	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,14 cm ³ /g
	- rapport V2/V1	24 %
	- taille moyenne des particules	60 μm

10 On soumet la silice P1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (\emptyset_{50}) de 2,35 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 5,2 ml.

15

EXEMPLE 2

On procède comme dans l'exemple 1, excepté au niveau de l'addition simultanée des solutions d'acide sulfurique et de silicate de sodium. Ainsi :

20

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 662 litres d'une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,4) ayant une concentration exprimée en silice de 10 g/l.

25

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est donc de 10 g/l. La solution est alors portée à une température de 85 °C tout en la maintenant sous agitation. L'ensemble de la réaction est effectué à 85 °C. On y introduit ensuite, pendant 3 mn et 20 s, une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn ; à l'issue de cette addition,

30

le taux de neutralisation du pied de cuve est de 85 %, c'est-à-dire que 85 % de la quantité de Na_2O présente dans le pied de cuve initial sont neutralisés. .

On introduit ensuite simultanément, pendant 70 mn, dans le milieu réactionnel :

35 - une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn, et

- une solution de silicate de sodium, de concentration exprimée en silice égale à 230 g/l, à un débit de 7,9 l/mn.

Lors de cette addition simultanée, le taux de neutralisation instantané est de 93 %, c'est-à-dire que 93 % de la quantité de Na_2O ajoutée (par mn) sont neutralisés.

Le taux de consolidation, à l'issue de cette addition simultanée, est égal à 19,2.

Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire la solution d'acide sulfurique, au même débit, et ceci pendant 10 mn. Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 4,5.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre rotatif sous vide de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 87,1 % (donc un taux de matière sèche de 12,9 % en poids).

Ce gâteau est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

Les caractéristiques de la silice P2 sous forme de poudre (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

20	- surface spécifique CTAB	100 m ² /g
	- surface spécifique BET	138 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,26 cm ³ /g
	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,07 cm ³ /g
25	- rapport V2/V1	27 %
	- taille moyenne des particules	60 μm

On soumet la silice P2 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (Ø_{50}) de 3,6 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 3,5 ml.

EXEMPLE 3

35

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 662 litres d'une

solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,4) ayant une concentration exprimée en silice de 5 g/l.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est donc de 5 g/l. La solution est alors portée à une température de 85 °C tout en la maintenant sous agitation. L'ensemble de la réaction est effectué à 85 °C. On y introduit ensuite, pendant 1 mn et 40 s, une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn ; à l'issue de cette addition, le taux de neutralisation du pied de cuve est de 85 %, c'est-à-dire que 85 % de la quantité de Na_2O présente dans le pied de cuve initial sont neutralisés.

On introduit ensuite simultanément, pendant 70 mn, dans le milieu réactionnel :

- une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn, et

- une solution de silicate de sodium, de concentration exprimée en silice égale à 130 g/l, à un débit de 14,2 l/mn.

Lors de cette addition simultanée, le taux de neutralisation instantané est de 92 %, c'est-à-dire que 92 % de la quantité de Na_2O ajoutée (par mn) sont neutralisés.

Le taux de consolidation, à l'issue de cette addition simultanée, est égal à 39,0.

Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire la solution d'acide sulfurique, au même débit, et ceci pendant 10 mn. Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 4,5.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre rotatif sous vide de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 87 % (donc un taux de matière sèche de 13 % en poids).

Ce gâteau est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

Les caractéristiques de la silice P3 sous forme de poudre (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

35	- surface spécifique CTAB	119 m ² /g
	- surface spécifique BET	137 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,38 cm ³ /g

- volume poreux V2 représenté
par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$ 0,10 cm³/g
- rapport V2/V1 26 %
- taille moyenne des particules 60 μm

5

On soumet la silice P3 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 2,3 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 5,0 ml.

10

EXEMPLE 4

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 662 litres d'une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,4) ayant une concentration exprimée en silice de 10 g/l.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est donc de 10 g/l. La solution est alors portée à une température de 85 °C tout en la maintenant sous agitation. On y introduit ensuite, pendant 3 mn et 20 s, une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn ; la température du milieu réactionnel est maintenue à 85 °C pendant l'addition de la solution d'acide sulfurique ; à l'issue de cette addition, le taux de neutralisation du pied de cuve est de 85 %, c'est-à-dire que 85 % de la quantité de Na_2O présente dans le pied de cuve initial sont neutralisés.

25

On introduit ensuite simultanément, pendant 70 mn, dans le milieu réactionnel :

- une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 9,9 l/mn, et

30

- une solution de silicate de sodium, de concentration exprimée en silice égale à 130 g/l, à un débit de 14,2 l/mn.

La température du milieu réactionnel est maintenue à 85 °C pendant les 50 premières minutes de l'addition simultanée ; elle est ensuite portée de 85 à 90 °C en 5 mn, puis maintenue à 90 °C jusqu'à la fin de la réaction.

35

Lors de cette addition simultanée, le taux de neutralisation instantané est de 90 %, c'est-à-dire que 90 % de la quantité de Na_2O ajoutée (par mn) sont neutralisés.

Le taux de consolidation, à l'issue de cette addition simultanée, est égal à 19,5.

Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire la solution d'acide sulfurique, au même débit, et ceci pendant 10 mn. Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 4,5.

On laisse ensuite mûrir le milieu réactionnel pendant 10 mn (sous agitation, à 90 °C).

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre rotatif sous vide de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 87 % (donc un taux de matière sèche de 13 % en poids).

Ce gâteau est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

Les caractéristiques de la silice P4 sous forme de poudre (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

20	- surface spécifique CTAB	109 m ² /g
	- surface spécifique BET	136 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,38 cm ³ /g
	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,12 cm ³ /g
25	- rapport V2/V1	32 %
	- taille moyenne des particules	60 μm

On soumet la silice P4 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 3,0 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 4,0 ml.

EXEMPLE 5

On procède comme dans l'exemple 4, excepté au niveau de la température du milieu réactionnel. Ainsi :

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 662 litres d'une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,4) ayant une concentration exprimée en silice de 10 g/l.

- 5 La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est donc de 10 g/l. La solution est alors portée à une température de 80 °C tout en la maintenant sous agitation. On y introduit ensuite, pendant 3 mn et 20 s, une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 10,2 l/mn ; la température du milieu réactionnel est maintenue à 80 °C pendant 10 l'addition de la solution d'acide sulfurique ; à l'issue de cette addition, le taux de neutralisation du pied de cuve est de 85 %, c'est-à-dire que 85 % de la quantité de Na_2O présente dans le pied de cuve initial sont neutralisés.

On introduit ensuite simultanément, pendant 70 mn, dans le milieu réactionnel :

- 15 - une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 9,9 l/mn, et
- une solution de silicate de sodium, de concentration exprimée en silice égale à 130 g/l, à un débit de 14,2 l/mn.

- 20 La température du milieu réactionnel est maintenue à 80 °C pendant les 50 premières minutes de l'addition simultanée ; elle est ensuite portée de 80 à 95 °C en 7 mn, puis maintenue à 95 °C jusqu'à la fin de la réaction.

Lors de cette addition simultanée, le taux de neutralisation instantané est de 90 %, c'est-à-dire que 90 % de la quantité de Na_2O ajoutée (par mn) sont neutralisés.

- 25 Le taux de consolidation, à l'issue de cette addition simultanée, est égal à 19,5.

- 30 Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire la solution d'acide sulfurique, au même débit, et ceci pendant 10 mn. Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 4,5.

On laisse ensuite mûrir le milieu réactionnel pendant 10 mn (sous agitation, à 95 °C).

- 35 On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre rotatif sous vide de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 87 % (donc un taux de matière sèche de 13 % en poids).

Ce gâteau est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

Les caractéristiques de la silice P5 sous forme de poudre (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

	- surface spécifique CTAB	118 m ² /g
	- surface spécifique BET	160 m ² /g
10	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,48 cm ³ /g
	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,11 cm ³ /g
	- rapport V2/V1	23 %
	- taille moyenne des particules	60 μm

15

On soumet la silice P5 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 2,6 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 4,2 ml.

20

EXEMPLE 6

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

25

- 626 litres d'eau, et
- 36 litres d'une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,6) ayant une concentration exprimée en silice de 130 g/l.

30

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est donc de 7,1 g/l. La solution est alors portée à une température de 95 °C tout en la maintenant sous agitation. L'ensemble de la réaction est effectué à 95 °C. On y introduit ensuite, pendant 3 mn et 20 s, une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 5,4 l/mn ; à l'issue de cette addition, le taux de neutralisation du pied de cuve est de 67 %, c'est-à-dire que 67 % de la quantité de Na_2O présente dans le pied de cuve initial sont neutralisés.

35

On introduit ensuite simultanément, pendant 70 mn, dans le milieu réactionnel :

- une solution d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit de 5,4 l/mn, et

- une solution de silicate de sodium, de concentration exprimée en silice égale à 130 g/l, à un débit de 8,8 l/mn.

Lors de cette addition simultanée, le taux de neutralisation instantané est de 83 %, c'est-à-dire que 83 % de la quantité de Na_2O ajoutée (par mn) sont neutralisés.

Le taux de consolidation, à l'issue de cette addition simultanée, est égal à 17,1.

Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire la solution d'acide sulfurique, au même débit, et ceci pendant 10 mn. Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 4,5.

On laisse ensuite mûrir le milieu réactionnel pendant 10 mn (sous agitation, à 95 °C)

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 78 % (donc un taux de matière sèche de 22 % en poids).

Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 3000 ppm). Après cette opération de délitage, on obtient un gâteau pompable, de pH égal à 6,7, qui est alors atomisé au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice P6 sous forme de billes sensiblement sphériques (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

25	- surface spécifique CTAB	131 m ² /g
	- surface spécifique BET	145 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,84 cm ³ /g
30	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,40 cm ³ /g
	- rapport V2/V1	48 %
	- taille moyenne des billes	200 μm

On soumet la silice P6 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (Ø_{50}) de 3,7 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 11,0 ml.

EXEMPLE 7

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par
5 hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 853 litres d'eau,
- 18,4 litres d'une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,5) ayant une concentration exprimée en silice de 237 g/l.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est
10 donc de 5 g/l. La solution est alors portée à une température de 85 °C tout en la maintenant sous agitation. L'ensemble de la réaction est effectué à 85 °C sous agitation. On y introduit ensuite, pendant 3 mn et 20 s, de l'acide sulfurique dilué, de densité à 20 °C égale à 1,050, à un débit de 4,8 l/mn ; à l'issue de cette addition, le taux de neutralisation du pied de cuve est de 91 %, c'est-à-dire 91 %
15 de la quantité de Na_2O présente dans le pied de cuve initial sont neutralisés.

On introduit ensuite simultanément, pendant 60 mn, dans le milieu réactionnel une solution de silicate de sodium du type décrit ci-avant, à un débit de 5,4 l/mn, et de l'acide sulfurique dilué également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de manière à maintenir, dans le milieu réactionnel, le pH :

- 20
- à une valeur de $8,5 \pm 0,1$ pendant les 15 premières minutes, puis
 - à une valeur de $7,8 \pm 0,1$ pendant les 45 dernières minutes.

Lors de cette addition simultanée, le taux de neutralisation instantané est de 92 %, c'est-à-dire que 92 % de la quantité de Na_2O ajoutée (par mn) sont neutralisés.

25 Le taux de consolidation, à l'issue de cette addition simultanée, est égal à 17,5.

Après cette addition simultanée, on arrête l'introduction de silicate et on continue à introduire l'acide sulfurique dilué de façon à faire décroître la valeur du pH du milieu réactionnel jusqu'à une valeur égale à 4,4 en 7 mn.

30 On arrête ensuite l'introduction d'acide, puis on maintient le mélange réactionnel sous agitation pendant 10 mn à une température de 85 °C.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 81 % (donc un taux de matière sèche de 19 %
35 en poids).

Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 2500 ppm et ajout d'acide sulfurique). Après cette opération de délitage, on

obtient un gâteau pompable, de pH égal à 6,5, qui est alors atomisé au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice P7 sous forme de billes sensiblement sphériques (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

5	- surface spécifique CTAB	123 m ² /g
	- surface spécifique BET	136 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,77 cm ³ /g
10	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,21 cm ³ /g
	- rapport V2/V1	27 %
	- taille moyenne des billes	250 μm

15 On soumet la silice P7 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 2,9 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 14,5 ml.

20

EXEMPLE 8

A titre comparatif, trois silices commerciales, de surface spécifique CTAB comprise entre 100 et 140 m²/g, utilisables comme charges renforçantes pour
25 élastomères, ont été étudiées. Il s'agit :

- d'une part, de deux silices sous forme de poudre :
 - la poudre PERKASIL KS[®] 300 (référéncée PC1 ci-dessous), vendue par la Société AKZO,
 - 30 - la poudre ULTRASIL VN2[®] (référéncée PC2 ci-dessous), vendue par la Société DEGUSSA,
- d'autre part, d'une silice sous forme de billes sensiblement sphériques, la silice ZEOSIL[®] 125 MP (référéncée MP1 ci-dessous) vendue par la Société RHONE-POULENC CHIMIE.

35

Les caractéristiques de ces silices sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous. Ce tableau reprend également , pour comparaison, les caractéristiques des silices P1 à P7 selon l'invention.

TABLEAU I

	PC1	PC2	MP1	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
S _{CTAB} (m ² /g)	126	132	125	125	100	119	109	118	131	123
S _{BET} (m ² /g)	126	142	126	164	138	137	136	160	145	136
V1 (cm ³ /g)	0,51	0,44	0,44	0,58	0,26	0,38	0,38	0,48	0,84	0,77
V2 (cm ³ /g)	0,16	0,08	0,10	0,14	0,07	0,10	0,12	0,11	0,40	0,21
V2/V1 (%)	31	18	23	24	27	26	32	23	48	27
Taille moyenne (μ m)	11,5	17	275	60	60	60	60	60	200	250
\varnothing_{50} (μ m)	7,1	10,3	9,0	2,35	3,6	2,3	3,0	2,6	3,8	2,9
F _D (ml)	2,8	2,4	2,2	5,2	3,5	5,0	4,0	4,2	11,0	14,5

EXEMPLE 9

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement de silices selon l'invention et de silices de l'art antérieur dans une formulation pour caoutchouc industriel.

On utilise la formulation suivante (en parties, en poids) :

	- Caoutchouc S.B.R. 1712 ⁽¹⁾	100
	- Silice	51
10	- ZnO actif ⁽²⁾	1,81
	- Acide stéarique	0,35
	- 6PPD ⁽³⁾	1,45
	- CBS ⁽⁴⁾	1,3
	- DPG ⁽⁵⁾	1,45
15	- Soufre ⁽⁶⁾	1,1
	- Silane X50S ⁽⁷⁾	8,13

(1) Copolymère styrène butadiène type 1712

(2) Oxyde de zinc qualité caoutchouc

20 (3) N-(diméthyl-1,3 butyl)-N'-phényl-p-phénylène diamine

(4) N-cyclohexyl 2-benzothiazyl sulfénamide

(5) Diphényl guanidine

(6) Agent vulcanisant

25 (7) Agent de couplage silice/caoutchouc (produit commercialisé par la Société
DEGUSSA)

Les formulations sont préparées de la manière suivante :

30 Dans un mélangeur interne (type BANBURY), on introduit dans cet ordre et aux temps et températures du mélange indiqués entre parenthèses :

- du SBR 1712 (t_0)(55 °C)

- le X50S et les 2/3 de la silice ($t_0 + 1$ mn)(90 °C)

- le ZnO, l'acide stéarique, le 6PPD et 1/3 de la silice ($t_0 + 2$ mn)(110 °C)

35 La décharge du mélangeur (tombée du mélange) se fait quand la température de la chambre atteint 165 °C (c'est-à-dire, à peu près $t_0 + 5$ mn). Le mélange est introduit dans un mélangeur à cylindres, maintenus à 30 °C, pour y être calandré. Dans ce mélangeur, on introduit le CBS, le DPG et le soufre.

Après homogénéisation et trois passages au fin, le mélange final est calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

Les résultats des essais sont les suivants :

5 1- Propriétés rhéologiques

Les mesures sont réalisées sur les formulations à l'état cru à 150 °C.

Les résultats sont reportés dans le tableau II ci-dessous. On a indiqué l'appareillage utilisé pour conduire les mesures.

10

TABLEAU II

	P1	P4	P5	P6	PC1	PC2	MP1
Couple mini ⁽¹⁾	22,6	21,1	22,6	18,9	28,9	23,2	31,2
Couple maxi ⁽¹⁾	70,9	69,7	70,5	69,8	82,7	79,7	86,7

(1) Rhéomètre MONSANTO 100 S

15

Les formulations obtenues à partir de silices selon l'invention conduisent aux valeurs les plus faibles.

20 Ceci traduit une plus grande facilité de mise en oeuvre des mélanges préparés à partir des silices selon l'invention, en particulier au niveau des opérations d'extrusion et de calandrage souvent réalisées lors de la confection des pneumatiques (moindre dépense d'énergie pour mettre en oeuvre le mélange, plus grande facilité d'injection lors du mélangeage, moindre gonflement en filière lors de l'extrusion, moindre retrait au calandrage, ...).

25 2- Propriétés mécaniques

Les mesures sont réalisées sur les formulations vulcanisées.

La vulcanisation est réalisée en portant les formulations à 150 °C pendant 40 minutes.

30 Les normes suivantes ont été utilisées :

(i) essais de traction (module 100 %, résistance à la rupture, allongement à la rupture) :

NFT 46-002 ou ISO 37-1977

(ii) essais de résistance au déchirement

35

DIN 53-507

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

5

	P1	P4	P5	P6	PC1	PC2	MP1
Module 100 % (MPa)	2,2	2,4	2,4	1,8	3,3	2,7	3,8
Résistance rupture (MPa)	22,3	20,7	22,5	24,9	19,2	20,2	19,5
Allongement rupture (%)	490	470	500	593	397	419	375
Résistance déchirement (kN/m)	20,0	16,3	27,2	27,4	11,5	14,3	9,7

Les résultats ci-dessus mettent clairement en évidence le meilleur effet de renforcement conféré par les silices selon l'invention par rapport à des silices de l'art antérieur de pouvoir renforçant théorique pourtant équivalent.

10

Les silices selon l'invention conduisent aux modules 100% les plus faibles, preuve d'une meilleure dispersion de la silice.

Le plus haut pouvoir renforçant des silices selon l'invention est notamment confirmé par les valeurs plus élevées obtenues pour la résistance à la rupture et au déchirement et pour l'allongement à la rupture.

REVENDICATIONS

- 1/ Silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :
- 5 - une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 100 et 140 m²/g,
 - un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons,
inférieur à 2,8 µm.
- 2/ Silice selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle possède un facteur
10 de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 3 ml.
- 3/ Silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :
- 15 - une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 100 et 140 m²/g,
 - une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores
dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 55 % du
volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å,
 - un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons,
inférieur à 4,5 µm.
- 20 4/ Silice selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle possède une
distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le
diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 50 % du volume
poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.
- 25 5/ Silice selon l'une des revendication 3 et 4, caractérisée en ce qu'elle
possède un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 3,0 ml.
- 30 6/ Silice selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce qu'elle se
présente sous forme de billes sensiblement sphériques et en ce qu'elle possède
un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à
3,1 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 8 ml.
- 35 7/ Silice selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle se
présente sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 15 µm.
- 8/ Silice selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle se
présente sous forme de granulés de taille d'au moins 1 mm.

9/ Silice selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 μm .

5

10/ Silice selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 100 et 210 m^2/g .

10 11/ Silice selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport $S_{\text{BET}}/S_{\text{CTAB}}$ compris entre 1,0 et 1,2.

12/ Silice selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport $S_{\text{BET}}/S_{\text{CTAB}}$ supérieur à 1,2.

15 13/ Silice selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 150 et 400 $\text{ml}/100 \text{ g}$.

20 14/ Procédé de préparation d'une silice selon l'une des revendications 1 à 13 du type comprenant la réaction d'un silicate de métal alcalin M avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisé en ce qu'on réalise la précipitation de la manière suivante :

25 (i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l ,

30 (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

35 (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que le rapport quantité de silicate ajoutée (exprimée en SiO_2)/quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial (exprimée en SiO_2) soit compris entre 12 et 100.

- 15/ Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que, dans l'étape (ii), on ajoute l'agent acidifiant jusqu'à ce qu'au moins 50 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.
- 5 16/ Procédé selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que, dans l'étape (iii), on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que le rapport quantité de silice ajoutée/quantité de silice présente dans le pied de cuve initial soit compris entre 12 et 50.
- 10 17/ Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que, après l'étape (iii), on ajoute au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5.
- 15 18/ Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que, pendant toute l'étape (iii), la quantité d'agent acidifiant ajoutée est telle que 80 à 99 % de la quantité de M_2O ajoutée soient neutralisés.
- 20 19/ Procédé selon l'une des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que ladite concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans ledit pied de cuve initial est d'au plus 11 g/l.
- 25 20/ Procédé selon l'une des revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'aucun électrolyte n'est utilisé.
- 21/ Procédé selon l'une des revendications 14 à 20, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué par atomisation.
- 30 22/ Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite aggloméré.
- 23/ Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite broyé, puis, éventuellement, aggloméré.
- 35 24/ Utilisation comme charge renforçante pour élastomères d'une silice selon l'une des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/FR 94/01144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B33/193 C08K3/36 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 407 262 (RHONE-POULENC CHIMIE) 9 January 1991 see example 2	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 77, no. 6, 7 August 1972, Columbus, Ohio, US; abstract no. 37184d, page 167 ; see abstract	
A	& JP,B,7 204 609 (TOKUYAMA SODA CO., LTD.) 8 February 1972	
A	--- US,A,2 731 326 (G.B. ALEXANDER ET AL.) see example 10	
A	--- EP,A,0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 December 1992 -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 1994

Date of mailing of the international search report

28.12.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Brebion, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/FR 94/01144

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0407262	09-01-91	FR-A- 2649089	04-01-91
		AT-T- 106065	15-06-94
		AU-B- 633595	04-02-93
		AU-A- 5806590	03-01-91
		CA-A- 2020131	04-01-91
		CN-A, B 1048530	16-01-91
		DE-D- 69009110	30-06-94
		DE-T- 69009110	01-09-94
		ES-T- 2057468	16-10-94
		JP-A- 3045511	27-02-91
		JP-B- 6049571	29-06-94
		US-A- 5342598	30-08-94

JP-B-7204609		NONE	

US-A-2731326		NONE	

EP-A-0520862	30-12-92	FR-A- 2678259	31-12-92
		AU-B- 647282	17-03-94
		AU-A- 1853692	21-01-93
		CA-A- 2072399	27-12-92
		CN-A- 1069244	24-02-93
		JP-A- 5201719	10-08-93
		JP-B- 6074127	21-09-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 94/01144

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C01B33/193 C08K3/36 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 407 262 (RHONE-POULENC CHIMIE) 9 Janvier 1991 voir exemple 2 ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 77, no. 6, 7 Août 1972, Columbus, Ohio, US; abstract no. 37184d, page 167 ; voir abrégé	
A	& JP,B,7 204 609 (TOKUYAMA SODA CO., LTD.) 8 Février 1972 ---	
A	US,A,2 731 326 (G.B. ALEXANDER ET AL.) voir exemple 10 ---	
A	EP,A,0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 Décembre 1992 -----	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 Décembre 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28.12.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brebion, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 94/01144

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0407262	09-01-91	FR-A- 2649089	04-01-91
		AT-T- 106065	15-06-94
		AU-B- 633595	04-02-93
		AU-A- 5806590	03-01-91
		CA-A- 2020131	04-01-91
		CN-A, B 1048530	16-01-91
		DE-D- 69009110	30-06-94
		DE-T- 69009110	01-09-94
		ES-T- 2057468	16-10-94
		JP-A- 3045511	27-02-91
		JP-B- 6049571	29-06-94
		US-A- 5342598	30-08-94

JP-B-7204609		AUCUN	

US-A-2731326		AUCUN	

EP-A-0520862	30-12-92	FR-A- 2678259	31-12-92
		AU-B- 647282	17-03-94
		AU-A- 1853692	21-01-93
		CA-A- 2072399	27-12-92
		CN-A- 1069244	24-02-93
		JP-A- 5201719	10-08-93
		JP-B- 6074127	21-09-94
